Rec'd PCT/PTO 03 JUL 2004

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2003 年7 月24 日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/059995 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08J 5/18, G11B 5/73, H05K 1/03, H01G 4/18, B41M 5/26, B42D 15/10 // C08L 67:02

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00076

(22) 国際出願日: 2003 年1 月8 日 (08.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-3502 2002 年1 月10 日 (10.01.2002) JP
特願2002-3503 2002 年1 月10 日 (10.01.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都 中央区 日本橋室町２丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 町田 哲也 (MACHIDA,Tetsuya) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県 大津市 園山２−１５−１ 晴園寮４５１ Shiga (JP). 前川 茂俊 (MAEKAWA,Shigetoshi) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町１丁目９番地１ Osaka (JP). 東大路 卓司 (HIGASHIOJI,Takuji) [JP/JP]; 〒607-8088 京都府 京都市 山科区 竹鼻地蔵寺南町１６−Ａ２−２２ Kyoto (JP). 恒川 哲也 (TSUNEKAWA,Tetsuya) [JP/JP]; 〒520-2134 滋賀県 大津市 瀬田５丁目３３−９ Shiga (JP).

(74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO,Kenji); 〒520-8558 滋賀県 大津市 園山１丁目１番１号 株式会社東レアイ・ピー・イー 滋賀支所内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BIAXIALLY ORIENTED THERMOPLASTIC RESIN FILM

(54) 発明の名称: 二軸配向熱可塑性樹脂フィルム

(57) Abstract: A film excellent in heat resistance, dimensional stability to heat, and mechanical properties, especially a film capable of satisfying requirements such as higher strength necessary for base-film thickness reduction, improved dimensional stability to heat and improved mechanical properties in use atmospheres, and enhanced heat resistance and improved dimensional stability to heat which meet the needs of the electrical and electronic fields for size reduction and multi-function. It is obtained by incorporating transition metal oxide particles into a thermoplastic resin and forming the composition into a film which is a biaxially oriented thermoplastic film having a melting point higher than that of the thermoplastic resin used. Preferably, when the biaxially oriented thermoplastic resin film is analyzed with a differential scanning calorimeter (DSC), the difference between the peak temperature for the quantity of heat of fusion in the 1st run (melting point T_1) and the peak temperature for the quantity of heat of fusion in the 2nd run (melting point T_2) satisfies the following relationship. $2°C \leqq T_1-T_2 \leqq 30°C$ Alternatively, the biaxially oriented thermoplastic resin film containing transition metal oxide particles incorporated therein is regulated so as to have a coefficient of in-plane orientation of 0.120 or higher and lower than 0.280.

[続葉有]

WO 03/059995 A1

(57) 要約:

耐熱性、熱寸法安定性、機械特性に優れたフィルム、特にベースフィルムの薄膜化に伴う高強度化、使用環境下での熱寸法安定性、機械特性向上および電気、電子分野の小型化、多機能化のニーズに伴う高耐熱性、熱寸法安定性向上などの要求特性を満足させ得るフィルムを得るために、熱可塑性樹脂に遷移金属酸化物粒子を配合し、製膜して二軸配向熱可塑性樹脂フィルムとし、そのフィルムの融点を、使用する熱可塑性樹脂の融点よりも高くする。好ましくは、その二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定による１ｓｔ　ｒｕｎの融解熱量のピーク温度（融点T_1）および２ｎｄ　ｒｕｎの融解熱量のピーク温度（融点T_2）の差が次式

$$2℃ \leqq T_1 - T_2 \leqq 30℃$$

を満足するようにする。または、遷移金属酸化物粒子を配合した二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの面配向係数を０．１２０以上０．２８０未満にする。

明　細　書

二軸配向熱可塑性樹脂フィルム

技術分野

本発明は品質を大幅に向上させた二軸配向熱可塑性樹脂フィルムに関する。さらに詳しくは、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れ、磁気記録媒体用、回路材料用、コンデンサー用、熱転写リボン用、カード用などの各種工業材料用のフィルムとして適した二軸配向熱可塑性樹脂フィルムに関するものである。

背景技術

プラスチックフィルムは、その強度、耐久性、透明性、柔軟性、表面特性の付与などの特性を活かして、磁気記録用、農業用、包装用、建材用などの大量に需要のある分野で用いられている。中でも、二軸配向ポリエステルフィルムは、その優れた機械的特性、熱的特性、電気的特性および耐薬品性のために、様々な分野で利用されており、特に磁気記録用途としての有用性は、他のフィルムの追随を許さない。しかし、用途によってはポリエステルフィルムでは寸法安定性や耐熱性が十分ではなく、各種工業材料用フィルムへの適用に際して限界があった。例えば磁気記録用途では、小型化および長時間記録化のために薄膜化および高密度記録化が進められており、ベースフィルムの高強度化、使用環境下での形態安定性および熱寸法安定性の改善に対する要求がますます高まっている。また、回路材料用途などでは、電気、電子分野の小型化、多機能化のニーズから耐熱性、熱寸法安定性、機械強度、耐薬品性等が高次元でバランスしたフィルムの要求が厳しくなってきている。

また、従来からポリエステルに粒子を含有させて繊維や樹脂成形品を高強力化させる方法が検討され、粒径が１００ｎｍ以下の金属酸化物の微粒子を繊維中に含有させ、繊維の強度並びに寸法安定性を向上させたもの（特開平１－１９２８

２０号公報）、ポリエステル系樹脂中にグリコール類が配位した金属錯体を重合添加し、金属単体への還元により、パラジウム等の金属微粒子をポリマー中に微分散させ、樹脂成型品を高弾性率化したもの（特開平１０－２９８４０９号公報）などが提唱されている。しかし、これらの技術をフィルムに適用した例はなく、本発明のようにフィルムの融点を上昇させ、フィルムの耐熱性、熱寸法安定性の向上を目的とするものではなかった。

また、二軸配向ポリエステルフィルム中に粒子を含有させる方法が検討され、粒径が３００ｎｍ未満である元素周期表第５、第６周期元素の酸化物粒子を含有したもの（例えば特開平３－１１５４３７号公報）などがあるが、これらは主にフィルム表面形成を目的としており、耐スクラッチ性向上を目的として提唱されているものであり、フィルムの耐熱性、熱寸法安定性および機械特性の向上を目的とするものではない。

本発明の目的は、かかる問題点を解決し、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れた高品質の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを提供することである。中でも、各種用途において重要視されてきた実用特性、例えば、磁気記録用途における走行耐久性、回路材料用途における加工時の平面性や反り、コンデンサー用途における耐熱性、リボン用途における印字ズレ、カード用途における回路のズレなどを大幅に改良する二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを提供することである。

発明の開示

上記目的を達成するために鋭意検討した結果、遷移金属酸化物粒子を特定の分散状態で配合すると、熱可塑性樹脂と粒子との間で相互作用が飛躍的に高まり、分子鎖／粒子間で架橋構造を形成するため、高温での貯蔵弾性率が向上し、融点が上昇して、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れ、各種フィルム用途で有用な工業的に優れたフィルムを見いだし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、遷移金属酸化物粒子が配合された熱可塑性樹脂からなる二軸配向熱可塑性樹脂フィルムであって、該二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの融点が使用する熱可塑性樹脂の融点よりも高いことを特徴

とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルムである。また、本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、遷移金属酸化物粒子が配合された熱可塑性樹脂からなる二軸配向熱可塑性樹脂フィルムであって、二軸配向フィルムの示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定による１ｓｔ　ｒｕｎの融解熱量のピーク温度（融点T_1）および２ｎｄ　ｒｕｎの融解熱量のピーク温度（融点T_2）の差が下記式（１）

$$2℃ \leqq T_1 - T_2 \leqq 30℃ \qquad (1)$$

を満足することを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルムである。また、熱可塑性樹脂がポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトンの中から選ばれる少なくとも１種を主たる成分とする樹脂であることを特徴とし、熱可塑性樹脂がポリエステルの場合、面配向係数が０．１２０以上、０．２８０未満であることを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルムであって、上記の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを用いることを特徴とする磁気記録媒体、回路材料、コンデンサー、熱転写リボン、カードである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、熱可塑性樹脂と遷移金属酸化物粒子とを主たる成分としてなるフィルムである。

熱可塑性樹脂は特に限定されないが、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルフォン、ポリエーテルスルフォン、ポリアリレート、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアセタール、弗素樹脂などの中から選ばれる少なくとも１種を主たる成分として使用することができる。主たる成分としては、５０重量％以上が好ましく、より好ましくは７０重量％以上、さらに好ましくは９０重量％以上である。本発明の効果発現の観点でポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトンがフィルムの耐熱性、熱寸法安定性および機械特性向上の点で好ましく、ポリエステル、ポリフェニレン

スルフィドが特に好ましい。

ポリエステルは特に限定されないが、エチレンテレフタレート、エチレン－２，６－ナフタレート、ヘキサメチレンテレフタレート、シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、エチレン－α，β－ビス（２－クロルフェノキシ）エタン－４，４’－ジカルボキシレート、ブチレンテレフタレート、ブチレン－２，６－ナフタレート、ブチレン－α，β－ビス（２－クロルフェノキシ）エタン－４，４’－ジカルボキシレート単位から選ばれた少なくとも１種の構造単位を主たる構成成分とする場合に、本発明の効果がより顕著となるので好ましい。主たる構成成分としては、５０重量％以上が好ましく、より好ましくは７０重量％以上、さらに好ましくは９０重量％以上である。また、液晶性ポリエステル樹脂の場合、例えば米国特許第４５５２９４８号に記載されたような公知の液晶性ポリエステルを用いることができる。すなわち、パラヒドロキシ安息香酸（ＨＢＡ）成分を主メソゲンとして４０～９０重量％含有し、しかも流動性改良のために４，４’－ジヒドロキシビフェニル（ＤＨＢ）を含んだ液晶性ポリエステルが好ましい。メソゲンの含有形式は、ランダム共重合、ブロック共重合、ブランチ共重合、およびそれらの組み合わせ複合共重合など任意の形式でよいが、本発明の場合、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）あるいはポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）／ＨＢＡ／ＤＨＢ／イソフタル酸（ＩＰＡ）あるいはテレルタル酸（ＴＰＡ）等からなる液晶性樹脂、ＨＢＡ／６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸を主成分とする共重合体、ＨＢＡ／４，４’－ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸、イソフタル酸との共重合体、ＨＢＡ／ハイドロキノン（ＨＱ）／セバシン酸（ＳＡ）との共重合体などが好ましい。これらは、市販のものを使用することができ、例えば東レ株式会社製シベラス、上野製薬株式会社製ＵＥＮＯ－ＬＣＰなどを用いることができる。本発明では、ポリエチレンテレフタレート（以下ＰＥＴと称す）および／またはポリエチレンナフタレート（以下ＰＥＮと称す）を主たる成分とするポリエステルの場合、機械特性、寸法安定性、生産性の点から特に好ましい。また、本発明の目的を阻害しない範囲内で複数のポリマをブレンドしてもかまわない。

本発明でいうポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）樹脂とは、ポリーパラ

（Ｐ）－フェニレンスルフィドを７０モル％以上含む樹脂をいう。該値未満の組成物では耐熱性、寸法安定性および機械特性などの諸特性において劣ったものしか得られないためである。該樹脂は、ポリ－メタ（ｍ）－フェニレンスルフィドポリマーや、アリール基、ビフェニル基、ターフェニル基、ビニレン基、カーボネート基などを有した他のモノマーを少量、例えば３０モル％未満の範囲で任意の形態で共重合、混合させたものでもよい。

ＰＰＳ樹脂の分子は、直鎖・線状の分子量５万以上の高分子であるのが好ましいが、必ずしもこれにはこだわるものではなく、分岐鎖を有した高分子でも、あるいは一部架橋構造を有したものであってもよい。

また、ＰＰＳ樹脂中に含まれる低分子量オリゴマーは、ジフェニルエーテルなどの溶媒で洗浄することにより除去できるが、沸騰キシレンでの３６時間の抽出でオリゴマー量としては１．５重量％以下となるようにすることが好ましい。

これらのＰＰＳ樹脂の製造方法としては、米国特許第３３５４１２９号明細書に記載の方法などが参考になる。

本発明に用いられるポリエステル原料の固有粘度は、製膜性、粒子との混練性、溶融押出時の分解性等の観点から好ましくは０．５５～２．０ｄｌ／ｇ、より好ましくは０．６～１．４ｄｌ／ｇ、最も好ましくは０．７０～１．０ｄｌ／ｇである。

また、ポリフェニレンスルフィド原料の溶融粘度は、５００～３００００ポイズが好ましく、より好ましくは１０００～１５０００ポイズであり、さらに好ましくは、２０００～１００００ポイズである。

また、本発明でいう遷移金属酸化物粒子は特に限定されないが、元素周期表ＶＡ族、ＶＩＡ族、ＶＩＩＡ族、Ⅷ族、ＩＢ族の遷移金属酸化物粒子が好ましく、より好ましくは、元素周期表第４周期のＶＡ族、ＶＩＡ族、ＶＩＩＡ族、Ⅷ族、ＩＢ族の遷移金属酸化物粒子である。例えば、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化テクネチウム、酸化ルテニウム、酸化ロジウム、酸化パラジウム、酸化銀の粒子などを用いることができるが、本発明のフィルムにおいては、酸化マンガン、酸化鉄、酸化銅などが好ましく、特に好ましくは元素周期表第４周期の酸化銅、

黄酸化鉄が、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性、品質の安定性の観点から最も好ましい。また、遷移金属酸化物粒子を構成する主たる成分としては、酸化銅であることが好ましい。この場合、粒子に占める酸化銅の含有量は５０重量％以上であることが好ましく、より好ましくは６０重量％以上、さらに好ましくは７０重量％以上である。また、酸化銅粒子を用いる場合、酸化第一銅、酸化第二銅のいずれでもかまわないが、酸化第二銅の場合、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性、品質の安定性の観点から好ましい。酸化銅中、酸化第二銅が占める重量分率は、５０重量％以上、好ましくは６０重量％以上、さらに好ましくは７０重量％以上である。また、含有される粒子は２種類以上併用してもかまわない。また含有される粒子の形状は球状、針状、板状のいずれでもよいが特に限定されない。フィルム表面の平滑性の観点からは球状が好ましい。

また、これらの遷移金属酸化物粒子は市販のものを使用できる。例えば、Ｎａｎｏｐｈａｓｅ社製Ｎａｎｏｔｅｋなどを用いることができ、より好ましくは、これらの粒子に表面処理を施すことによって、より本発明の目的のフィルムを得ることが可能となる。

また、本発明の遷移金属酸化物粒子の平均一次粒径は、３～１２０ｎｍの範囲であることが好ましい。フィルム中における粒子の平均一次粒径が該範囲内であるためには、樹脂に添加するときに、平均一次粒径が３～１２０ｎｍである遷移金属酸化物粒子を用いればよい。平均一次粒径が上記範囲よりも小さいものは、工業的に得られ難い。また、上記範囲よりも大きいとフィルムの延伸性に劣り、製膜工程においてフィルム破れが起こりやすい。好ましくは５～１００ｎｍの範囲であり、最も好ましくは１０～５０ｎｍの範囲である。

本発明のフィルムにおいて、フィルム中に存在する遷移金属酸化物粒子は、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性、製膜安定性およびフィルム表面の粗大突起の観点から粒子の平均二次粒径が３～２５０ｎｍの範囲が好ましい。平均二次粒径を上記範囲より小さくすることは通常困難である。また、上記範囲よりも大きいと製膜安定性が低下しやすく、高密度磁気テープなど適用する用途によっては、フィルム表面の粗大突起となる場合があるため注意すべきである。さらに好ましくは、５～１５０ｎｍの範囲であり、最も好ましくは１０～１００ｎｍの範囲で

ある。

本発明において、熱可塑性樹脂フィルム中における、遷移金属酸化物粒子の含有量は、フィルムの耐熱性、熱寸法安定性および機械特性の観点から０．００１～５重量％が好ましい。さらに好ましくは０．０２～２重量％であり、最も好ましくは０．１～１．５重量％である。含有量が上記範囲未満であるとフィルムの耐熱性、熱寸法安定性および機械特性が十分高められない。また、含有量が上記範囲を越えると、粒子が凝集し、さらには、製膜押出し時に吐出が不安定となり、フィルム破れが起こりやすくなるため好ましくない。

本発明で用いる遷移金属酸化物粒子は、必要に応じて基材樹脂との親和性を高めるためや凝集をコントロールする目的で、例えばシランカップリング、チタンカップリング処理などによって粒子表面処理を行ってもよい。また、有機処理によって粒子表面をコートしてもよい。また、フィルムの特性を損なわない範囲内であれば、本発明の遷移金属酸化物粒子とは異なる無機粒子、有機粒子、その他の各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、結晶核剤、難燃剤、顔料、染料、脂肪酸エステル、ワックスなどの有機滑剤や不活性粒子などを添加してもかまわない。無機粒子の具体例としては、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムなどのチタン酸塩、リン酸第３カルシウム、リン酸第２カルシウム、リン酸第１カルシウムなどのリン酸塩などを用いることができるが、これらに限定されるわけではない。また、これらは目的に応じて２種以上用いてもかまわない。有機粒子の具体例としては、ポリスチレンもしくは架橋ポリスチレン粒子、スチレン・アクリル系及びアクリル系架橋粒子、スチレン・メタクリル系及びメタクリル系架橋粒子などのビニル系粒子、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド、シリコーン、ポリテトラフルオロエチレンなどの粒子を用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらの粒子の粒径、配合量、形状などは用途、目的に応じて選ぶことが可能であるが、通常は、平均粒子径としては０．０１μｍ以上、３μｍ以下さらに好ましくは０．０５μｍ以上１μｍ以下、配合量としては、０．０００１重量％以上、５重量％以下が本発明の目的の面からも好ましい。

本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの融点は、使用する熱可塑性樹脂の融点よりも高いことが重要である。融点は、少なくとも使用する熱可塑性樹脂の融点よりも１℃以上高いことが好ましく、２℃以上高いことがより好ましい。二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの融点は、示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定による１ｓｔ　ｒｕｎの融解熱量のピーク温度（融点T_1）によって測定できる。また、使用する熱可塑性樹脂の融点は、ＤＳＣ測定による２ｎｄ　ｒｕｎ測定の融解熱量のピーク温度（融点T_2）によって測定できる。また、本発明の場合、ＤＳＣ測定による１ｓｔ　ｒｕｎの融解熱量ピーク温度（融点T_1）および２ｎｄ　ｒｕｎ測定の融解熱量のピーク温度（融点T_2）の差が下記式（１）

$$2℃ \leqq T_1 - T_2 \leqq 30℃ \quad (1)$$

を満足することが重要であり、より好ましくは３℃以上２５℃以下の範囲であり、最も好ましくは５℃以上２０℃以下の範囲である。

ただし、使用する熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィドなどのように分子鎖が一部架橋構造を有するような樹脂の場合、上記式（１）において、より好ましくは５℃以上３０℃以下であり、最も好ましくは１２℃以上２５℃以下である。

上記式（１）において融点の差が２℃以上の場合、本発明で想定している各用途において実用特性が十分に向上する。また、融点の差を３０℃を超える値とすることは、工業的に難しい。

本発明において、二軸配向熱可塑性樹脂フィルム中に存在する遷移金属酸化物粒子は、３μｍ以上の粗大凝集物が３０個／１００ｃｍ^2以下であることが好ましい。好ましくは、２０個／１００ｃｍ^2以下、さらに好ましくは１０個／１００ｃｍ^2以下である。３μｍ以上の粗大凝集物がフィルム中に３０個／１００ｃｍ^2より多く存在する場合、製膜押出し時にフィルターに目づまりをおこし、破れが多発して製膜性が低下する場合があるので注意が必要である。また、粗大凝集物が存在すると特に高密度磁気記録用途において、電磁変換特性、エラーレートが大幅に低下し、実用に供し得るフィルムが難しくなる。

遷移金属酸化物粒子に含まれる塩素の含有量（塩素濃度ともいう）は０．００１～１０重量％の範囲であることが好ましい。１０重量％より大きいとフィルムの耐熱性、熱寸法安定性および機械特性を向上させにくくなるので注意が必要で

ある。さらに好ましくは０．００５～５重量％の範囲であり、最も好ましくは０．０１～１重量％の範囲である。

本発明のフィルムにおいて、二軸配向熱可塑性樹脂フィルム中に存在するボイドの面積比率は０％以上５％以下であることが好ましく、さらに好ましくは０％以上３％以下であり、最も好ましくは０％以上１％以下である。ボイドの面積比率が上記範囲より大きいと、フィルムのヤング率、破断伸度等の機械特性が低下し、熱収縮率も大きくなるので注意が必要である。

本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性の向上のためフィルム長手方向および幅方向に延伸したフィルムであること、即ち、二軸延伸フィルムであることを要する（以下、長手方向を縦方向、幅方向を横方向ということがある）。フィルムの延伸方法としては、例えば縦延伸及び横延伸を同時に行う同時二軸延伸法、縦延伸と横延伸とを順に行う逐次二軸延伸法のほか、縦横二方向に逐次延伸したフィルムを再度縦方向に延伸し、縦方向を高強度化する、いわゆる再縦延伸法、さらに横方向にも強度を付与したい場合、上記の再縦延伸を行った後、再度横方向に延伸するという再縦再横延伸法、フィルムの縦方向に２段以上延伸し、引き続き、フィルムの横方向に延伸を行う縦多段延伸法が例示される。本発明の粒子を内包したフィルムを延伸した場合においても、粒子と基材であるポリマーとの間にボイドが出来ることがあるので、一方向に延伸した後の任意の工程で、ポリマーのガラス転移温度Ｔｇ以上の温度で熱処理等を行いボイドを低減することが好ましいが、この限りではない。

本発明では、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性向上の観点から、二軸配向ポリエステルフィルムの面配向係数は０．１２０以上、０．２８０未満の範囲であることが重要である。フィルムに配向を付与せず面配向係数が上記範囲より小さいと高いヤング率が得られなくなり、磁気記録フィルム用途などで要求を十分に満足できないことがある。また、配向を付与しすぎ、面配向係数が上記範囲より大きいと破断伸度が低下するため注意が必要である。特にポリエステルがエチレンテレフタレートを主成分とする場合、本発明の効果を顕著に得るためには面配向係数が０．１６５以上、０．２００未満の範囲であることが好ましく、より好ましくは０．１７５以上、０．１９０未満の範囲であり、最も好ましくは０．

１７８～０．１９０の範囲である。また、特にポリエステルがエチレン－２，６－ナフタレートを主成分とする場合において、本発明の効果を顕著に得るためには面配向係数が０．２１０以上、０．２８０未満の範囲であることがより好ましく、０．２４０以上、０．２８０未満の範囲がもっとも好ましい。

本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの固有粘度（ＩＶ）は０．５５ｄｌ／ｇ以上、２．０ｄｌ／ｇ以下であることが本発明で目的とする特性および表面欠点、異物、表面粗大突起の低減、ならびに製膜性の観点から好ましい。好ましい固有粘度は、０．６０～０．８５ｄｌ／ｇの範囲であり、０．６５～０．８０ｄｌ／ｇの範囲が最も好ましい。固有粘度が０．５５未満のフィルムは製膜時にフィルム破れが起こりやすく、安定に製膜することが困難である。固有粘度が２．０を越えるフィルムは溶融押出時に剪断発熱が大きくなり、熱分解・ゲル化物がフィルム中に増加し、高品質のフィルムが得られにくくなるので注意が必要である。

本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの厚みは、用途、目的に応じて適宜決定できるが、０．５～３００μｍの範囲が好ましい。フィルムの厚みは、本発明の目的を達成する観点から、１５０μｍ未満がより好ましく、１０μｍ未満がさらに好ましい。磁気記録材料用途では、１μｍ以上１５μｍ以下、データ用塗布型磁気記録媒体用途では２μｍ以上１０μｍ以下、データ用蒸着型磁気記録媒体用途では３μｍ以上９μｍ以下の範囲が好ましい。また、回路材料用途では、一般に１０～３００μｍの厚みが好ましく用いられ、５０～２００μｍがより好ましく、７０～１５０μｍがさらに好ましい。コンデンサー用途では、フィルムの厚みは０．５～１５μｍが好ましい。フィルム厚みがこの範囲にあると、絶縁破壊電圧および誘電特性に優れたフィルムとなるからである。また、感熱転写リボン用途では、フィルム厚みは１～６μｍが好ましく、２～４μｍがより好ましい。フィルム厚みがこの範囲にあると、印字する際のしわがなく、印字むらやインクの過転写を生じることなく、高精細な印刷が可能となるからである。製版、磁気記録カード、ＩＣカード用フィルムでは、フィルム厚みは３０～１５０μｍが好ましく、より好ましくは７０～１２５μｍである。

本発明では、各種フィルム用途への展開、安定製膜の観点から、フィルムの長

手方向の厚みむらは、１５％未満であることが好ましい。フィルムの厚みむらは、１０％未満であることがより好ましく、８％未満がさらに好ましく、６％未満が最も好ましい。

本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは長手方向および幅方向のヤング率の合計が９ＧＰａ、好ましくは１２ＧＰａ以上であることが、磁気記録媒体などの各種用途において好ましく、３５ＧＰａ以下であることがフィルムの製膜性の観点から好ましい。より好ましくは、１４ＧＰａ以上３２ＧＰａ以下であり、最も好ましくは１５ＧＰａ以上３０ＧＰａ以下である。

本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの破断伸度は、長手方向および幅方向の破断伸度の合計が１２０％以上であることが表面欠点、異物、表面粗大突起の低減および製膜安定性の観点から好ましい。好ましいフィルムの破断伸度は１５０％以上であり、さらに好ましくは１８０％以上である。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、長手方向および／または幅方向の１００℃における熱収縮率が、加工工程での熱履歴によるしわ発生を抑制するために０％以上が好ましく、磁気テープのトラックずれ等を抑制するために１．０％未満が好ましい。より好ましくは０～０．８％の範囲であり、最も好ましくは０～０．５％の範囲である。また、フィルムの長手方向および／または幅方向の１５０℃における熱収縮率が、０％以上１．５％未満であることが各種用途での取り扱いや加工時の歩留まり向上の観点から好ましく、より好ましくは０～０．８％の範囲であり、最も好ましくは０～０．５％の範囲である。

また、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、２００℃における動的粘弾性測定における貯蔵弾性率が０．４ＧＰａ以上３．０ＧＰａ未満であることが本発明において好ましい態様である。より好ましくは、０．６～２．０ＧＰａであり、最も好ましくは０．８～１．５ＧＰａである。２００℃における動的粘弾性測定における貯蔵弾性率が０．４ＧＰａよりも小さい場合、高温における熱寸法安定性、加工時の平面性が低下する。また、貯蔵弾性率が３．０ＧＰａを越えると溶融押出しが困難となり製膜性が低下する場合が多いので注意すべきである。動的粘弾性測定は、セイコーインスツルメンツ社製ＤＭＳ６１００によって、２６℃から２４０℃まで昇温速度２℃／分で昇温した際の、周波数１Ｈｚで測定し

た貯蔵弾性率の値である。

本発明のフィルムは２層以上の積層フィルムであっても構わない。２層以上積層された積層フィルムの場合は、特に磁気記録媒体のベースフィルムの用途に応じて、磁気記録面となるフィルム面とその反対側の走行面の表面粗さを異なる設計にする方法として好適に用いることができる。

本発明に係るフィルムの製造法について二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの製造方法の具体例をポリエステルの場合について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明で用いるポリエステル樹脂は従来より知られている方法により製造されるものを用いることができる。また、所定のポリエステル樹脂に添加される遷移酸化物粒子は樹脂製造工程における重合前、重合中、重合後のいずれの段階で添加してもよいが、本発明で特定した粗大凝集物の範囲とするためには、例えば、ＰＥＴやＰＥＮの場合は、①ベント式の二軸混練押出機によりスラリーの形を用いてポリマーと混練する方法、②原料として使用するジオール成分であるエチレングリコールなどに、スラリーの形で混合、分散せしめて添加する方法が好ましく用いられる。本発明においては、粒子を分散させたスラリーを二軸混練押出機中に添加しポリマーと混練する方法が最も好ましい。使用する二軸混練押出機のＬ／Ｄは２５以上のものが好ましく、より好ましくは３０以上である。また、ポリエステル樹脂の滞留時間は１０秒以上９０秒以下が好ましく、より好ましくは２０秒以上８０秒以下、さらに好ましくは３０秒以上７０秒以下である。この時、粒子の凝集を防ぐために、ポリエステル樹脂の種類に応じ公知の方法で粒子の表面処理剤を使用してもよい。表面処理剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物塩などのアニオン系界面活性剤、ポリオキシフェノールエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート、ステアリン酸モノステアレートなどの非イオン性界面活性剤およびこれらの金属塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールなどの水溶性の合成高分子、ゼラチン、デンプンなどの水溶性の天然高分子、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性

の半合成高分子、シラン系やチタン系のカップリング剤、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびこれらの誘導体などのリン酸化合物などを用いることができる。これら表面処理剤を物理的に混合する方法は、例えばロールミル、高速回転式粉砕機、ジェットミル等の粉砕機、あるいはナウタミキサー、リボンミキサー、ヘンシェルミキサー等の混合機を使用することができる。また、本発明の粒子をスラリー中に分散させる方法としては、ガラスビーズをメディアとして用いたメディア分散法が特に有効である。使用するガラスビーズは、１０～３００μｍ径のものが好ましく、より好ましくは３０～２００μｍ径であり、５０～１００μｍ径が粒子分散性の観点から最も好ましい。撹拌速度は、２０００～８０００ｒｐｍが好ましく、より好ましくは３０００～７０００ｒｐｍであり、４０００～６０００ｒｐｍが最も好ましい。撹拌時間は、１～９時間が好ましく、より好ましくは３～７時間、最も好ましくは４～６時間である。また、メディアは、使用するスラリーと同体積量混合して分散せることが好ましい。スラリーは、水スラリー、エチレングリコールスラリーなど使用するポリマーおよび粒子の種類によって適宜選択できる。また、このとき表面処理剤をスラリー中に添加しメディア分散させることが本発明において最も好ましい。また、メディア分散後５μｍカットフィルターで濾過することが好ましく、より好ましくは３μｍカットフィルターであり、最も好ましくは１μｍカットフィルターである。使用するフィルターは特に限定されないが、使用する粒子によって適宜選択することができる。

本発明に使用する遷移金属酸化物粒子は、樹脂に添加する前に熱水で洗浄した後、減圧下で乾燥する等の方法により、塩素含有量を低減しておくことが好ましい。

フィルム中における粒子の含有量を調節する方法としては、上記方法で粒子を高濃度で含有するマスターペレットを作っておき、この高濃度の粒子を含むマスターペレットを、製膜時に粒子などを実質的に含有しないポリマーで希釈する方法を用いるのが好ましい。

次に、これらの粒子を含有するポリエステル樹脂のペレットを必要に応じて十分に乾燥した後、固有粘度が低下しないように窒素気流下あるいは減圧下でポリエステル樹脂の融点以上の温度に加熱された押出機に供給する。使用する押出機

は、スクリュー剪断速度（＝πＤＮ／（６０ｈ）；Ｄ：スクリュー直径（ｃｍ）、Ｎ：スクリュー回転数（ｒｐｍ）、ｈ：スクリュー計量部の溝深さ（ｃｍ））は５０～１０００秒$^{-1}$が好ましく、９０～５００秒$^{-1}$がより好ましい。さらに好ましくは１５０～３００秒$^{-1}$が熱可塑性樹脂の熱分解抑止および熱可塑性樹脂と粒子の分散性の観点から好ましい。また、溶融押出時に使用するスクリューはフルフライト、バリアフライトなど、いかなる形状のスクリューを使用してもよいが、熱可塑性樹脂および粒子の粒子分散性の促進と粗大凝集物を低減させる観点から、スクリューの長さ（Ｌ）と直径（Ｄ）の比（Ｌ／Ｄ）は、２０以上、好ましくは２５以上の各種ミキシング型スクリューを使用することが好ましい。ミキシング型スクリューとは、スクリュー圧縮部、計量部またはこれらの中間の位置にミキシング部を有するスクリューであり、例えばフルーテッドバリア、ダルメージ、ユニメルト、多条ピンなどを有したスクリューが挙げられる。押出機は一軸でも二軸混練タイプのいずれでも良いが、高剪断・低発熱タイプのスクリューを使用することが有効で、一軸タイプの場合にはタンデム押出機も好ましく使用できる。また、ポリマーの吐出時間は、９０秒以上、６分以下とするのが好ましく、より好ましくは、２分以上、４分以下である。次いで、溶融ポリマーを口金より押し出し、表面温度がポリエステル樹脂のガラス転移点以下のキャスティングドラム上で冷却して未延伸フィルムを作る。また、溶融押出機中で異物や変質ポリマーを除去するために各種フィルター、例えば、焼結金属、多孔性セラミック、サンド、金網などの素材からなるフィルターを用いることが好ましい。フィルターの濾過精度は、使用する遷移金属酸化物粒子、および不活性粒子の粒径によって適宜選択することが好ましい。

また、フィルム表層に、球状の不活性粒子を含有した熱可塑性樹脂を積層する場合やそのほかの層を積層する場合は、それぞれのチップを十分乾燥させた後、２台以上の溶融押出機に別々に供給し、２個または目的とする数の多層のマニホールドまたは合流ブロックを用いて合流させ、口金より多層のシートとして押し出し、表面温度が－２０℃～６０℃のキャスティングドラム上で冷却して未延伸フィルムを作る。この場合、合流断面が矩形の合流ブロックを用いて積層する方法が、各種不活性粒子を含有した熱可塑性樹脂を薄く均一に積層するのに有効で

ある。また、これらのポリマー流路にスタティックミキサーまたはギヤポンプを設置する方法はフィルムの厚みムラを低減するのに有効である。

次に、この未延伸フィルムをフィルム長手方向および／または幅方向に延伸する。延伸方法としては、未延伸フィルムをロールやステンターを用い縦方向、横方向に逐次延伸する逐次二軸延伸法がある。また、未延伸フィルムをステンターを用い縦延伸及び横延伸を同時に行う同時二軸延伸法は、逐次二軸延伸法に比べ工程が簡略化され、延伸破れが発生しにくいため有効である。さらに、縦横二方向に逐次延伸したフィルムを再度縦方向に延伸する、再縦延伸法は、縦方向を高強度化するのにきわめて有効である。上記再縦延伸法に続けて、再度横方向に延伸する再縦再横延伸法は、横方向にもさらに強度を付与したい場合にきわめて有効である。また、フィルムの縦方向に２段以上延伸し、引き続きフィルムの横方向に延伸を行う縦多段延伸法も本発明において用いることが可能である。

本発明において、例えば逐次二軸延伸法を用いる場合、長手方向の延伸の条件は特に限定されないが、延伸速度１００００～１５００００％／分の速度で、延伸温度は、ポリエステル樹脂のガラス転移温度Ｔｇ以上、（ガラス転移温度＋５０℃）以下の範囲が好ましく延伸倍率は２．５～１０倍、さらには３．０～５倍の範囲が好ましい。本発明では、このように長手方向に延伸することにより一軸配向フィルムを得る。

ここで、ポリエステル樹脂と遷移金属酸化物粒子との組み合わせ等によっては、ボイドが生じ易くなるので、上記による方法で得られた一軸配向フィルムをテンター入り口において、ポリエステル樹脂の融点Ｔｍ以下、ガラス転移点Ｔｇ以上で熱処理することがフィルム中のボイド量を減少させるために好ましく、より好ましい熱処理温度は（ガラス転移点Ｔｇ＋２０℃）以上（融点Ｔｍ－１００℃）以下である。

次に行う幅方向の延伸は、公知のテンターを用いて、延伸温度を、ポリエステル樹脂のガラス転移温度Ｔｇ以上、（ガラス転移温度Ｔｇ＋８０℃）以下、より好ましくはポリエステル樹脂のガラス転移温度Ｔｇ以上、（ガラス転移温度Ｔｇ＋４０℃）以下の範囲とし、延伸倍率を２．０～１０倍、より好ましくは２．５～５倍の範囲として行えばよい。その際の延伸速度は特に限定されないが、１０

００～５００００％／分が好ましい。さらに、必要に応じてこの二軸配向フィルムを再度長手方向、幅方向の少なくとも一方向に延伸を行ってもよい。この場合、再度行う縦延伸は延伸温度をポリエステル樹脂の（ガラス転移温度Ｔｇ＋２０℃）以上（ガラス転移温度＋１２０℃）以下が好ましく、より好ましくは（ガラス転移温度Ｔｇ＋５０℃）以上（ガラス転移温度＋１００℃）以下の範囲とし、延伸倍率は１．２～２．５倍が好ましく、１．２～１．７倍がより好ましい。また、その後に再度行う横延伸は延伸温度をポリエステル樹脂の（ガラス転移温度Ｔｇ＋２０℃）以上（ガラス転移温度Ｔｇ＋１５０℃）以下とすることが好ましく、より好ましくは（ガラス転移温度Ｔｇ＋５０℃）以上（ガラス転移温度＋１３０℃）以下の範囲とし、延伸倍率は１．０２～２倍の範囲が好ましく、１．１～１．５倍の範囲がより好ましい。

次に、ボイド面積比率の低減や熱収縮率の低減等のために、必要に応じて熱処理を行う。熱処理条件としては、定長下、微延伸下、弛緩状態下のいずれかで、（熱可塑性樹脂の融点）～（熱可塑性樹脂の融点－１００℃）の範囲で０．５～６０秒間行うことが好適である。

また、同時二軸延伸法により延伸する場合は、リニアモーターを利用した駆動方式によるテンターを用いて同時二軸延伸する方法が好ましい。同時二軸延伸の温度としては、ポリエステル樹脂のガラス転移温度Ｔｇ以上、（ガラス転移温度Ｔｇ＋５０℃）以下であることが好ましい。延伸温度がこの範囲を大きくはずれると、均一延伸が出来なくなり、厚みむらやフィルム破れが生じ好ましくない。延伸倍率は、縦方向、横方向それぞれ３～１０倍とすればよい。延伸速度としては特に限定されないが、２０００～５００００％／分が好ましい。再延伸する場合においては、ボイド面積比率の低減や熱収縮率の低減等のために熱処理を行うことが好ましい。

このようにそれぞれの方法で二軸配向し熱処理を施したフィルムを、室温まで徐冷しワインダーにて巻き取る。冷却方法は、二段階以上に分けて室温まで徐冷するのが好ましい。この時、長手方向、幅方向に０．５～１０％程度のリラックス処理を行うことは、熱寸法安定性を低減するのに有効である。冷却温度としては、一段目が（熱処理温度－２０℃）～（熱処理温度－８０℃）、二段目が（一

段目の冷却温度－３０℃）～（一段目の冷却温度－６０℃）の範囲が好ましいが、これに限定されるものではない。

本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、磁気記録媒体、回路材料、コンデンサー、熱転写リボン、カード用として好ましく用いることができる。磁気記録媒体としては、デジタルビデオやデータストレージテープなど高密度磁気記録媒体として好ましく用いられるがこれらに限定されない。また、回路材料用としては、二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片表面に電気回路を有したフレキシブル回路基板（ＦＰＣ）、多層回路基板、ビルドアップ回路基板、半導体パッケージ用フィルム（ＴＡＢ）などの回路基板用途としてや、カバーレイなどの回路基板用保護フィルム用途として用いることができる。また、コンデンサー用としては、リード付きやリードなし（いわゆるチップコンデンサー）等のタイプのいずれであってもよいし、また、それらに限定されない。また、熱転写リボン用としては、感熱インク転写方式および感熱昇華転写方式などのいずれの転写方式にも用いられるが、感熱昇華方式の場合、ベースフィルムには高度の耐熱性が要求されるため、本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムが好ましく用いられる。また、カード用としては、情報を記録できるカード、特に磁気的、電気的あるいは光学的に読みおよび／または書き可能なカード用途、および／またはエンボス加工により情報を記録し得るカード用途に適用できる。具体的には、接触型ＩＣカード、ＩＣチップおよびアンテナ回路がカード内に埋め込まれた非接触型ＩＣカード、磁気ストライプカードなどの磁気カード、光カード等に好適に用いることができ、より具体的には、プリペイドカード、クレジットカード、バンキングカード、各種証明用カード、運転免許証用カード等を例示することができる。

物性の測定方法ならびに効果の評価方法

本発明で用いた特性値の測定法ならびに効果の評価方法は次の通りである。

（１）フィルムおよび熱可塑性樹脂の融点

セイコー電子工業（株）社製ＲＤＣ－２２０ロボットＤＳＣを用い、データー解析装置として、同社製ディスクセッションＳＳＣ／５２００を用いて、サンプル５ｍｇを採取し、室温から昇温速度２０℃／分で３００℃まで加熱していく過程で結晶の融解熱量のピーク温度から二軸配向フィルムの融点を測定した。その

後、サンプルを空気中に取り出して急冷し、再び室温から昇温速度２０℃／分で３００℃まで昇温したときに現れる結晶の融解熱量のピーク温度から使用した樹脂の融点を測定した。

（２）フィルム中の遷移金属酸化物粒子の平均一次粒径（Ｒ１）および平均二次粒径（Ｒ２）

フィルムからポリマーをプラズマ灰化処理法で除去し、粒子を露出させる。処理条件は、ポリマーは灰化されるが粒子はダメージを受けない条件を選択する。その粒子を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、粒子画像をイメージアナラーザーで処理する。ＳＥＭの倍率は、およそ、２０００～１０００００倍、また、一回の測定視野は一辺がおおよそ１０～５０μｍとなるよう適宜選択する。

観察箇所を変えて粒子数５００個以上について、粒子の一次平均粒径（Ｒ１）、平均二次粒径（Ｒ２）を求める。

（３）フィルム中の粗大凝集物

光学顕微鏡を用い、明視野透過法にて、５０～１０００倍に拡大観察したフィルム表面写真を撮る。１回の測定視野の１辺がおよそ５０～１００μｍとなるよう適宜選択する。観察場所を変えて１００視野以上について、３μｍ以上の粗大凝集物の数を測定する。フィルム１００ｃｍ^2あたり３μｍ以上の粗大凝集物の数により、０～１０個以下◎、１１～２０個○、２１個～３０個△、３０個より多い×とランク付けする。

（４）フィルム中の粒子含有量

ポリマーを溶かして粒子を溶かさない溶媒を適宜選択し、フィルムサンプル１００ｇを該溶媒に溶解する。次に、このポリマー溶液を遠心分離器にかけ、粒子を分離する。さらにこの分離粒子に付着しているポリマーを該溶媒で溶解し、遠心分離する。このような操作を３回繰り返したのちに、残った粒子をアセトンで十分に洗浄する。こうして得られた粒子について重量を測定する。

また、溶媒に溶解しないポリマーの場合は、通常の蛍光Ｘ線分析法により測定した。また必要に応じて熱分解ガスクロマトグラフィーや赤外吸収、ラマン散乱、ＳＥＭ－ＸＭＡなど利用して定量する。

（５）固有粘度

オルトクロロフェノール中、２５℃で測定した溶液粘度から、下式で計算した値を用いた。すなわち、

$$\eta sp/C=[\eta]+K[\eta]^2\cdot C$$

ここで、ηｓｐ＝（溶液粘度／溶媒粘度）－１であり、[η]は固有粘度、Ｃは溶媒１００ｍｌあたりの溶解ポリマ重量（ｇ／１００ｍｌ、通常１．２）、Ｋはハギンス定数（０．３４３とする）である。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。単位は［ｄｌ／ｇ］で示す。

（６）フィルム中のボイドの面積比率：

フィルムをミクロトームで厚み方向に切断した断面について、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用い、５００～５０，０００倍に拡大観察した横断面写真を撮る。この横断面写真において、計１００個以上のボイド部分をマーキングし、スキャナーにて断面写真を電子化したのち画像処理・計測ソフト“Ｉｍａｇｅ－ＰｒｏＰＬＵＳ”を用い、ボイドの面積の和が、顕微鏡で観察した断面写真の面積に占める割合を計算し、％で表示する。

（７）破れ頻度

製膜に伴うフイルム破れを観察して、次の基準で判定した。

◎：フィルム破れが皆無である場合

○：フィルム破れが極まれに生じる場合

△：フィルム破れが時々生じる場合

×：フィルム破れが頻発する場合

（８）ヤング率および破断伸度：

ＡＳＴＭ－Ｄ８８２に規定された次の方法に従って、インストロンタイプの引張試験機（オリエンテック（株）製フィルム強伸度自動測定装置“テンシロンＡＭＦ／ＲＴＡ－１００”）を用いて測定した。幅１０ｍｍの試料フィルムを、試長間１００ｍｍ、引張り速度２００ｍｍ／分の条件で引っ張る。得られた張力－歪曲線の立上がりの接線の勾配からヤング率を求め、また、破断伸度を求める。測定は２５℃、６５％ＲＨの雰囲気下で行う。

（９）熱収縮率：

ＪＩＳ　Ｃ２３１８に従って、フィルム表面に、幅１０ｍｍ、測定長約２００

ｍｍとなるように２本のラインを引き、この２本のライン間の距離を正確に測定しこれをＬ０とする。このフィルムサンプルを１００℃あるいは１５０℃のオーブン中に３０分間、無荷重下で放置した後、再び２本のライン間の距離を測定しこれをＬ１とし、下式により熱収縮率を求める。

熱収縮率（％）＝｛（Ｌ０－Ｌ１）／Ｌ０｝×１００

（１０）面配向係数：

屈折率を、ＪＩＳ　Ｋ７１０５に指定された方法に従って、ナトリウムＤ線を光源として、（株）アタゴ製のアッベ屈折率計４型を用いて測定した。なお、２３℃、６５％ＲＨにて測定した。その後、面配向係数を測定した各屈折率から次式より求めた。

面配向係数＝｛（ｎＭＤ＋ｎＴＤ）／２｝－ｎＺＤ

ｎＭＤ：フィルム長手方向の屈折率

ｎＴＤ：フィルム幅方向の屈折率

ｎＺＤ：フィルム厚み方向の屈折率

（１１）貯蔵弾性率

貯蔵弾性率を、ＡＳＴＭ　Ｄ５０２６に指定された方法に従って、セイコーインスツルメンツ（株）製ＤＭＳ６１００を用い、周波数１Ｈｚで、幅１０ｍｍ×長さ２０ｍｍの試料について、昇温速度２℃／分で２６℃から２４０℃まで昇温し、２００℃における貯蔵弾性率を求めた。試料はフィルム長手方向について測定した。

（１２）磁気テープの電磁変換特性（Ｃ／Ｎ）

本発明のフィルムの表面に、下記組成の磁性塗料および非磁性塗料をエクストルージョンコーターにより重層塗布（上層は磁性塗料で塗布厚０．１μｍ、非磁性下層の厚みは適宜変化させる）し、磁気配向させ、乾燥させる。次いで反対面に下記組成のバックコート層を形成した後、小型テストカレンダー装置（スチール／スチールロール、５段）で、温度：８５℃、線圧：２００ｋｇ／ｃｍでカレンダー処理した後、７０℃で、４８時間キュアリングする。上記テープ原反を８ｍｍ幅にスリットし、パンケーキを作成する。次いで、このパンケーキから長さ２００ｍ分を、カセットに組み込んでカセットテープとする。

このテープに、市販のＨｉ８用ＶＴＲ（ソニー（株）製　ＥＶ－ＢＳ３００）を用いて、７ＭＨｚ＋１ＭＨｚのＣ／Ｎ（キャリア対ノイズ比）の測定を行う。このＣ／Ｎを市販のＨｉ８用ビデオテープ（ソニー（株）製１２０分ＭＰ）と比較して、＋３ｄＢ以上は○、＋１以上＋３ｄＢ未満は△、＋１ｄＢ未満は×と判定する。○が望ましいが、△でも実用的には使用可能である。

（磁性塗料の組成）

・強磁性金属粉末	：	１００重量部
・スルホン酸Ｎａ変成塩化ビニル共重合体	：	１０重量部
・スルホン酸Ｎａ変成ポリウレタン	：	１０重量部
・ポリイソシアネート	：	５重量部
・ステアリン酸	：	１．５重量部
・オレイン酸	：	１重量部
・カーボンブラック	：	１重量部
・アルミナ	：	１０重量部
・メチルエチルケトン	：	７５重量部
・シクロヘキサノン	：	７５重量部
・トルエン	：	７５重量部

（非磁性下層塗料の組成）

・酸化チタン	：	１００重量部
・カーボンブラック	：	１０重量部
・スルホン酸Ｎａ変成塩化ビニル共重合体	：	１０重量部
・スルホン酸Ｎａ変成ポリウレタン	：	１０重量部
・メチルエチルケトン	：	３０重量部
・メチルイソブチルケトン	：	３０重量部
・トルエン	：	３０重量部

（バックコートの組成）

・カーボンブラック（平均粒径２０ｎｍ）	：	９５重量部
・カーボンブラック（平均粒径２８０ｎｍ）	：	１０重量部
・αアルミナ	：	０．１重量部

・酸化亜鉛 ： ０．３重量部
・スルホン酸Ｎａ変成ポリウレタン ： ２０重量部
・スルホン酸Ｎａ変成塩化ビニル共重合体 ： ３０重量部
・シクロヘキサノン ： ２００重量部
・メチルエチルケトン ： ３００重量部
・トルエン ： １００重量部

（１３）高速削れ性

フィルムを幅１／２インチのテープ状にスリットしたものをテープ走行性試験機を使用して、ガイドピン（表面粗度：Ｒａで１００ｎｍ）上を走行させる（走行速度２５０ｍ／分、走行回数１パス、走行時間５分、巻き付け角：６０°、走行張力：９０ｇ）。この時、フィルムを走行させ終わった後のガイドピンを肉眼で観察し、白粉の付着が見られないものを○、白粉の付着が若干見られるものを△、白粉が多く付着しているものは×と判定する。○が望ましいが、△でも実用的には使用可能である。

（１４）磁気テープの走行耐久性および保存性

本発明のフィルムの表面に、下記組成の磁性塗料を塗布厚さ２．０μｍになるよう塗布し、磁気配向させ、乾燥させる。次いで反対面に下記組成のバックコート層を形成した後、カレンダー処理し、７０℃で、４８時間キュアリングする。上記テープ原反を１／２インチ幅にスリットし、磁気テープとして、長さ６７０ｍ分を、カセットに組み込んでカセットテープとする。

（磁性塗料の組成）

・強磁性金属粉末 ： １００重量部
・変成塩化ビニル共重合体 ： １０重量部
・変成ポリウレタン ： １０重量部
・ポリイソシアネート ： ５重量部
・ステアリン酸 ： １．５重量部
・オレイン酸 ： １重量部
・カーボンブラック ： １重量部
・アルミナ ： １０重量部

・メチルエチルケトン : ７５重量部

・シクロヘキサノン : ７５重量部

・トルエン : ７５重量部

(バックコートの組成)

・カーボンブラック（平均粒径２０ｎｍ） : ９５重量部

・カーボンブラック（平均粒径２８０ｎｍ） : １０重量部

・αアルミナ : ０．１重量部

・変成ポリウレタン : ２０重量部

・変成塩化ビニル共重合体 : ３０重量部

・シクロヘキサノン : ２００重量部

・メチルエチルケトン : ３００重量部

・トルエン : １００重量部

作成したカセットテープを、ＩＢＭ製Ｍａｇｓｔａｒ３５９０ ＭＯＤＥＬＢ１Ａ Ｔａｐｅ Ｄｒｉｖｅを用い、１００時間走行させ、次の基準でテープの走行耐久性を評価する。○が合格品である。

○：テープ端面の伸び、折れ曲がりがなく、削れ跡が見られない。

△：テープ端面の伸び、折れ曲がりがないが、一部削れ跡が見られる。

×：テープ端面の一部が伸び、ワカメ状の変形が見られ、削れ跡が見られる。

また、上記作成したカセットテープをＩＢＭ製Ｍａｇｓｔａｒ３５９０ ＭＯＤＥＬＢ１Ａ Ｔａｐｅ Ｄｒｉｖｅに、データを読み込んだ後、カセットテープを６０℃、８０％ＲＨの雰囲気中に１００時間保存した後、データを再生して次の基準で、テープの保存性を評価する。○が合格品である。

○：トラックずれも無く、正常に再生した。

△：テープ幅に異常が無いが、一部に読みとり不可が見られる。

×：テープ幅に変化があり、読みとり不可が見られる。

（１５）回路材料としての寸法安定性

ＪＩＳ Ｃ６４７２に記載の銅貼りポリイミドフィルムのフィルム側と本発明のフィルムを汎用塩化ビニル系樹脂と可塑剤からなる接着剤により貼り合わせて、温度１６５℃、圧力３０ｋｇ／ｃｍ²、時間３０分の条件でロールを用いて圧着

する。試料寸法を２５ｃｍ×２５ｃｍとし、定盤上に置いた状態で４隅のカール状態を観測し、４隅の反り量（ｍｍ）の平均値を求めて、下記の基準に従って評価した。◎と○が合格である。

◎：反り量が５ｍｍ未満

○：反り量が５ｍｍ以上、１０ｍｍ未満

×：反り量が１０ｍｍ以上

（１６）コンデンサー用特性評価

Ａ．絶縁抵抗

３０ｍｍ幅で１．５ｍｍ幅のマージンを有する左右対称のアルミ蒸着フィルム１対を重ね，１．５μＦの容量となる長さに巻回する。この巻回物を１４０℃，７０ｋｇ／ｃｍ^2の圧力で１０分間プレスして成形する。両端面にメタリコンを溶射して電極とし、リード線を取り付けてコンデンサーサンプルとする。次いで、ここで作成した１．５μＦのコンデンサーサンプル１０００個を、２３℃、６５％ＲＨの雰囲気下においてＹＨＰ社製の超絶縁抵抗計４３２９Ａにて印加電圧５００Ｖ、１分値の条件で測定し、絶縁抵抗が５０００ＭΩ未満のコンデンサーサンプルを不良品として、以下の基準で判定する。なお、本発明においては、◎、○、△が合格品である。

◎：不良品が１０個未満

○：不良品が１０個以上２０個未満

△：不良品が２０個以上５０個未満

×：不良品が５０個以上

Ｂ．絶縁破壊電圧

ＪＩＳ－Ｃ－２３１８に記載の方法に準じて、ただし、金属蒸着を施していないフィルムを試験片として用いて次のように評価する。

適当な大きさの金属製平板の上に、ゴムショア硬さ約６０度、厚さ約２ｍｍのゴム板を一枚敷き、その上に厚さ約６μｍのアルミニウム箔を１０枚重ねたものを下部電極とし、約５０ｇの重さで周辺に約１ｍｍの丸みを持った径８ｍｍの底面が平滑で傷のない黄銅製円柱を上部電極とする。

次いで、下記の２つの条件下でテストを行い、室温および高温での絶縁破壊電

圧を測定する。まず、各雰囲気下に４８時間以上放置した後、上部電極と下部電極の間に試験片をはさみこみ、各雰囲気中で両電極間に直流電源により直流電圧を印加し、該直流電圧を１秒間に１００Ｖの速さで０Ｖから絶縁破壊するまで上昇させる。試料５０個に対し試験を行い、絶縁破壊電圧を試験片の厚みで除したものの平均値を求め、その値が条件１では４００Ｖ／μｍ以上、条件２では３５０Ｖ／μｍ以上を合格（○）とする。

条件１　：　温度２０±５℃、相対湿度６５±５％

条件２　：　温度１２５±５℃、相対湿度６５±５％

（１７）熱転写リボンの印字性

本発明の二軸配向フィルムに下記組成の熱転写インクを、塗布厚みが３．５μｍになるようにホットメルトコーターで融着防止層とは反対面に塗工し、熱転写リボンを作成する。

（熱転写インクの組成）

カルナウバワックス	：６０．６重量％
マイクロクリスタリンワックス	：１８．２重量％
酢酸ビニル・エチレン共重合体	：　０．１重量％
カーボンブラック	：２１．１重量％

作成した熱転写リボンについて、オークス社製のバーコードプリンター（ＢＣ－８）で黒ベタを印字して、印字性を評価する。○が合格品である。

○：鮮明に印字。

△：印字にピッチずれが生じる。

×：リボンにしわが入り、印字が乱れる。

××：ホットメルト塗工時にフィルムにしわが入り、熱転写インクが均一に塗布できない。

（１８）ＩＣカード用のアンテナ基板としての用途適性

平均粒径５μｍ、扁平度１０の銀粉２０ｇとフェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド社製、商標ＵＣＡＲ　ＰＫＨＣ）６．７ｇのブチルカルビトール溶液（樹脂濃度３３％）を乳鉢に入れて混合し、Ｂ型粘度計でシェアレートが毎分２４０ｍｍのときに粘度が１０万センチポイズになるように、適宜ブチルカルビトールを

追加し、印刷アンテナ回路用導電ペーストを得た。

次いで、このペーストを、スクリーン印刷機を用いて、本発明のフィルム（厚み１００μｍ、幅５４ｍｍ、長さ８６ｍｍ、両面をコロナ放電処理）にコイル状（２０ターン、長さ２８０ｃｍ、回路幅の設計値４００μｍ、回路スペースの設計値２５０μｍ）に印刷し、その後、一旦１００℃で予備乾燥した後、１５０℃で本乾燥して、印刷アンテナ回路を形成した印刷基板を得た。

その後、さらに厚さ２５０μｍのチップ（ＩＣ、コンデンサー）を異方導電フィルム（日立化成工業（株）製、ＡＣ－８３０１）を用いて、２００℃、６０ｋｇ／ｃｍ^2で印刷アンテナ回路に接続し、チップと印刷アンテナ回路を形成した印刷基板を得た。

ここで得た印刷基板の回路とチップの接続部分を観察し、下記の基準で判定した。

○：ＩＣまわりで回路のつぶれ、断線が全くない。

△：ＩＣまわりの回路の変形、若干のつぶれが見られる。

×：ＩＣまわりで回路がつぶれて断線している。

実施例

次に本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例１

ポリエステル樹脂として用いたポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸ジメチル１９４重量部とエチレングリコール１２４重量部に、酢酸マグネシウム４水塩０．１重量部を加え、１４０～２３０℃でメタノールを留出しながらエステル交換反応を行った。次いで、リン酸トリメチル０．０５重量部のエチレングリコール溶液、および三酸化アンチモン０．０５重量部を加え５分間撹拌した後、低重合体を３０ｒｐｍで撹拌しながら、反応系を２３０℃から２９０℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を０．１ｋＰａまで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに６０分とした。３時間重合反応させ所定の撹拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージし常圧に戻して重縮合反応を停止し、冷水にストランド状に吐出、直ちにカッティングして固有粘度０．６８のポリエチレンテレフタレートペレットを得た。遷移金属酸化物粒子として平均一次粒径（Ｒ１）が３

０ｎｍの酸化第二銅を用い、ＰＥＴ９９重量％に酸化第二銅１重量％を配合し、２９５℃に加熱されたベント式の二軸混練押出機に供給し、滞留時間３０秒にて溶融押出しを行い、酸化第二銅粒子を１重量％配合するポリマーチップ（ポリマーＡ）を得た。

このポリマーＡを、溶融押出機を用いて２８０℃で押し出し、口金から表面温度２５℃のキャストドラム上に静電荷を印加させながら密着させて冷却固化し、未延伸フィルムを作製した。

この未延伸フィルムをロール式延伸機にて長手方向に延伸温度９５℃で３．３倍延伸し、その後テンター予熱ゾーンにて緊張下で１５０℃の熱処理を０．５秒間行った。続いてテンターを用いて幅方向に温度９５℃で３．６倍延伸し、さらに、このフィルムをロール式延伸機で長手方向に延伸温度１３５℃で１．７倍に再延伸し、さらにテンターを用いて幅方向に延伸温度１９０℃で１．３倍再延伸した。さらに、定長下で雰囲気温度２１０℃にて２秒間熱処理し、冷却ゾーンにて１５０℃で３％リラックスを施しながら１秒間処理し、１００℃で２％リラックスを施しながら３秒間徐冷し、厚み６μｍ,フィルムＩＶ０．６０の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

この二軸配向ポリエステルフィルムの特性は、表１に示したとおり、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れた特性を有していた。

実施例２

ガラスビーズ（５０μｍ）を水と同体積量加え、酸化第二銅粒子を添加して撹拌分散（撹拌速度：３０００ｒｐｍ、撹拌時間：４時間）させた。撹拌後、ガラスビーズを取り除いて、酸化銅粒子の水スラリーを作成した。このスラリーを１μｍカットフィルターで濾過し粗粒を取り除いた。得られた酸化銅水スラリーの濃度を測定したところ、４ｗｔ％であった。これを実施例１と同様にして得られたＰＥＴ９９重量％に酸化第二銅を１重量％となるよう２９５℃に加熱されたベント式のＬ／Ｄ＝３０の二軸混練押出機にスラリーを添加して、滞留時間３０秒にて溶融押しし、酸化第二銅を１重量％配合するポリマーチップ（ポリマーＢ）を得た。得られたポリマーＢを剪断速度２００秒$^{-1}$、Ｌ／Ｄ＝２８の溶融押出機を用いて、２８０℃、ポリマーの吐出時間３分で押し出し、口金から表面温度

２５℃のキャストドラム上に静電荷を印加させながら密着させて冷却固化し、未延伸フィルムを作製した。次いで、実施例１と同様に延伸して厚み６μｍ、フィルムＩＶ０．６２の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

この二軸配向ポリエステルフィルムの特性は、表１に示したとおり、実施例１と比較してフィルム中に存在する酸化第二銅粒子の分散性が優れており耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れた特性を有していた。

実施例３

実施例２で酸化第二銅粒子の表面処理剤としてドデシルベンゼンスルホン酸リチウムを添加する以外は実施例２と同様にフィルムを得た。得られたフィルムは、厚み６μｍ、フィルムＩＶ０．６５であり、表１に示したとおり、実施例２よりもさらにフィルム中に存在する酸化第二銅粒子の分散性が優れており、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れた特性を有していた。

実施例４

酸化第二銅粒子の添加量を５重量％と変更した以外は実施例１と同様にして厚み６μｍ、フィルムＩＶ０．５８のフィルムを得た。ここで得られたフィルムは、粒子の添加量が５ｗｔ％であるにも関わらず、実施例１と比較して耐熱性、熱寸法安定性および機械特性の向上効果が同等であった。

実施例５

ポリエステル樹脂を通常の方法により得られたＩＶ０．６８のポリエチレンナフタレート（以下ＰＥＮと称す）に変更し、溶融押出温度を３００℃に変更した以外は実験例１と同様にして未延伸フィルムを作製した。

この未延伸フィルムをロール式延伸機にて長手方向に延伸温度１３５℃で４．０倍延伸し、その後テンター予熱ゾーンにて緊張下で１７０℃の熱処理を０．５秒間行った。続いてテンターを用いて幅方向に温度１４０℃で４．０倍延伸し、さらに、このフィルムをロール式延伸機で長手方向に延伸温度１７０℃で１．５５倍に再延伸し、さらにテンターを用いて幅方向に延伸温度２１０℃で１．２倍再延伸した。さらに、定長下で雰囲気温度２３０℃にて２秒間熱処理し、冷却ゾーンにてリラックス率５％にて１５０℃で１秒間、１００℃で３秒間徐冷した以外は、実験例１と同様に延伸、熱処理して厚み６μｍ、フィルムＩＶ０．６３の

二軸配向フィルムを得た。

実施例６

平均一次粒径が４０ｎｍの黄酸化鉄を使用した以外は実施例１と同様にして厚み６μｍ、フィルムＩＶ０．５９のフィルムを得た。

表 1

				単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
フィルム成分	ポリエステル樹脂				PET	PET	PET	PET	PEN	PET
	粒子	主たる成分			酸化銅(II)	酸化銅(II)	酸化銅(II)	酸化銅(II)	酸化銅(II)	黄酸化鉄
		平均一次粒径		nm	30	30	30	30	30	40
		平均二次粒径		nm	170	65	60	230	170	180
		含有率		重量%	1	1	1	5	1	1
製膜	全延伸倍率		MD	倍	5.6	5.6	5.6	5.6	6.2	5.6
			TD	倍	4.6	4.6	4.6	4.6	4.8	4.6
	熱処理				有	有	有	有	有	有
	破れ				○	◎	◎	○～△	○	○
フィルムの物性	フィルム融点			℃	258	263	264	258	269	258
	樹脂融点			℃	255	255	255	255	265	255
	ボイドの面積比率			%	1	1	1	1	1	1
	面配向係数				0.178	0.181	0.181	0.180	0.275	0.180
	粗大凝集物				○	◎	◎	○	○	○
	ヤング率		MD	GPa	7.5	8.4	8.5	8.0	9.5	7.5
			TD	GPa	7.0	7.3	7.5	7.0	7.5	6.5
	破断伸度		MD	%	45	50	50	30	60	50
			TD	%	120	130	130	100	120	80
	熱収縮率100℃		MD	%	1.0	0.3	0.2	1.0	0.2	1.0
			TD	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	熱収縮率150℃		MD	%	1.5	0.5	0.3	1.5	0.5	1.5
			TD	%	0.2	0.1	0.0	0.3	0.0	0.5
	貯蔵弾性率		MD	GPa	0.5	1.1	1.2	0.6	0.5	0.4

注） MD：フィルム長手方向、 TD：フィルム幅方向

粒子の平均粒径R：フィルム中の粒子の平均粒径

実施例７

東レ（株）製の線状ＰＰＳ樹脂（ライトンＴ１８８１）を用いて、これに、添加剤としてサイロイド３００を０．１２重量％、およびステアリン酸カルシウム０．０５重量％を用いる以外は実施例２と同様にポリマーチップを得た。これを実施例２と同様の溶融押出機に供給し、３１０℃で溶融させた後、１０μ以上の異物をカットする濾過箱を通過させて、リップ幅１２００ミリ、リップ間隙１．５ｍｍのＴダイ口金からフィルム状に押出した。このようにして押出された溶融フィルムに静電荷を印加させて、表面温度２５℃のキャスティングドラム（直径８００ｍｍ）に密着冷却固化させた。得られたフィルムを、加熱ロール群からなる長手方向延伸機に供給し、フィルム温度１００℃で３．５倍延伸し、続いてテンターを用いて幅方向に１００℃で４．０倍延伸し、さらに２３０℃で５秒間熱処理をしてテンタ幅方向に８％リラックスして、端部エッジカットした後に厚さ６μｍの二軸配向ＰＰＳフィルムを得た。

得られた二軸延伸ＰＰＳフィルムは、表２に示したとおり、粒子分散性に優れ、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れた特性を有していた。

実施例８

長手方向に延伸した後、テンター予熱ゾーンにて熱処理を行わなかった以外は実施例１と同様にしてフィルムを得た。得られた二軸配向ポリエステルフィルムはボイドが増加し、製膜安定性が低下した。また、実施例１と比較して機械特性が低下した。

実施例９

長手方向に延伸した後、テンター予熱ゾーンにて熱処理を行わなかった以外は実施例５と同様にしてフィルムを得た。得られた二軸配向ポリエステルフィルムはボイドが増加し、製膜安定性が低下した。また、実施例１と比較して機械特性が低下した。

実施例１０

実施例２と同様にして未延伸フィルムを作製した後、長手方向の延伸倍率を３．５倍、幅方向の延伸倍率を４．５倍に変更し、またその後の長手方向、幅方向への再延伸を行わなかった以外は実験例１と同様にして厚み６μｍのフィルムを得

た。得られた二軸配向ポリエステルフィルムは粒子分散性に優れ、耐熱性、機械特性および寸法安定性に優れた特性を有していた。

比較例１

酸化銅粒子を含有させなかったこと以外は実施例１と同様にして厚み６μｍ、フィルムＩＶ０．６５のフィルムを得た。

比較例２

酸化銅粒子を配合させなかったこと以外は実施例５と同様にして厚み６μｍ、フィルムＩＶ０．６５のフィルムを得た。

表 2

				単位	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2
フィルム成分	ポリエステル樹脂				PPS	PET	PEN	PET	PET	PEN
	粒子	主たる成分			酸化銅(II)	酸化銅(II)	酸化銅(II)	酸化銅(II)	—	—
		平均一次粒径		nm	30	30	30	30	—	—
		平均二次粒径		nm	70	170	170	70	—	—
		含有率		重量	1	1	1	1	—	—
製膜	全延伸倍率		MD	倍	3.5	5.6	6.2	3.5	5.6	6.2
			TD	倍	4.0	4.6	4.8	4.5	4.6	4.8
	熱処理				有	無	無	有	有	有
	破れ				◎	△	△	◎	◎	◎
フィルムの物性	フィルム融点			℃	290	258	269	258	255	265
	樹脂融点			℃	276	255	265	255	255	265
	ボイドの面積比率			%	1	5	5	1	—	—
	面配向係数				—	0.178	0.250	0.169	0.175	0.260
	粗大凝集物				◎	○	○	○	—	—
	ヤング率		MD	GPa	4.5	7.0	8.5	5.0	7.0	8.5
			TD	GPa	5.3	6.5	7.0	6.5	4.5	6.5
	破断伸度		MD	%	90	65	60	120	60	50
			TD	%	70	70	70	95	100	100
	熱収縮率100℃		MD	%	0.5	1.3	0.5	0.5	1.0	0.2
			TD	%	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0
	熱収縮率150℃		MD	%	0.8	1.8	0.8	0.9	3.5	2.0
			TD	%	0.3	0.0	0.0	0.5	1.5	0.5
	貯蔵弾性率		MD	GPa	0.7	0.5	0.4	0.4	0.3	0.4

注) MD：フィルム長手方向、 TD：フィルム幅方向

粒子の平均粒径R：フィルム中の粒子の平均粒径

比較例３

平均一次粒径が２００ｎｍの酸化第二銅粒子を使用したこと以外は実施例１と同様にして厚み６μｍ、フィルムＩＶ０．６０のフィルムを得た。

比較例４

酸化第二銅粒子を配合させなかったこと以外は実施例７と同様にして厚み６μｍのフィルムを得た。

比較例５

酸化第二銅粒子を配合させなかったこと以外は実施例１０と同様にして厚み６μｍ、フィルムＩＶ０．６０のフィルムを得た。

比較例６

粒子として平均一次粒径が５０ｎｍのアルミナ粒子を使用し、実施例１と同様にして厚み６μｍ、フィルムＩＶ０．５８のフィルムを得た。得られた二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルム中でアルミナ粒子が凝集体となって存在し、実施例１と比較して製膜安定性に欠け、ヤング率が低く、さらにボイドの面積比率が大きく、破断伸度が小さかった。

比較例７

実施例１で使用した酸化第二銅粒子を１０ｗｔ％配合する以外は実施例１と同様にして厚み６μｍ、フィルムＩＶ０．５５のフィルムを得た。得られた二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルム中で粒子が凝集体となって存在し、実施例１と比較して製膜安定性に欠け、ヤング率が低く、さらにボイドの面積比率が大きく、破断伸度が小さかった。また熱寸法安定性も劣っていた。

表 3

				単位	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
フィルム成分	ポリエステル樹脂				PET	PPS	PET	PET	PET
	粒子	主たる成分			酸化銅(II)	—	—	アルミナ	酸化銅(II)
		平均一次粒径		nm	200	—	—	50	30
		平均二次粒径		nm	1000	—	—	500	1350
		含有率		重量%	1	—	—	1	10
製膜	全延伸倍率		MD	倍	5.6	3.5	3.5	5.6	5.6
			TD	倍	4.6	4.0	4.5	4.6	4.6
	熱処理				有	有	有	有	有
	破れ				△～×	○	◎	×	×
フィルムの物性	フィルム融点			℃	255	276	255	255	255
	樹脂融点			℃	255	276	255	255	255
	ボイドの面積比率			%	2	—	—	15	20
	面配向係数				0.175	—	0.165	0.175	0.170
	粗大凝集物				×	—	—	×	×
	ヤング率		MD	GPa	7.0	4.0	4.5	7.0	7.0
			TD	GPa	5.5	4.2	6.0	4.5	4.2
	破断伸度		MD	%	40	60	120	35	40
			TD	%	60	50	90	55	50
	熱収縮率100℃		MD	%	1.2	2.0	1.2	1.7	2.0
			TD	%	0.0	1.0	1.0	0.0	0.8
	熱収縮率150℃		MD	%	3.0	4.0	3.0	2.5	5.0
			TD	%	1.0	2.0	1.0	0.5	2.0
	貯蔵弾性率		MD	GPa	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3

注） MD：フィルム長手方向、 TD：フィルム幅方向

粒子の平均粒径R：フィルム中の粒子の平均粒径

実施例１１

平均粒径０．０７μｍの球状シリカ粒子０．４０重量％を配合する以外は、実施例２と同様の方法にて酸化第二銅粒子を１重量％配合するポリマーチップ（Ｉ）を得た。また、平均粒径０．３μｍの球状架橋ポリスチレン粒子０．５重量％と平均粒径０．８μｍの球状架橋ポリスチレン粒子０．０２５重量％を配合する以外は、実施例２と同様の方法にて酸化第二銅粒子を１重量％配合するポリマーチップ（Ⅱ）を得た。

次いで、押出機Ａ、Ｂ２台を用い、押出機Ａが磁性面、押出機Ｂが走行面を形成するように積層フィルムを作成した。２８０℃に加熱された押出機Ａには、ポリマーチップ（Ｉ）を１８０℃で３時間減圧乾燥した後に供給し、一方、同じく２８０℃に加熱された押出機Ｂには、ポリマーチップ（Ⅱ）を１８０℃で３時間減圧乾燥した後に供給し、繊維焼結ステンレス金属フィルター（５μｍカット）内を通過させた後、Ｔダイ中で合流させた（積層比Ｉ／Ⅱ＝１０／１）。その後、表面温度２５℃のキャスティングドラム上に静電気により密着させて冷却固化し、積層未延伸フィルムを得た。

次いで、ここで得られたフィルム実施例２と同様に延伸し、厚み６．０μｍの二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

得られたフィルムの磁気テープ特性を表４に示す。酸化第二銅を配合する本実施例のフィルムは、ＰＥＴ単独からなる比較例８のフィルムと比較して、強度、熱寸法安定性に優れ、走行耐久性、保存安定性、高速削れ性などの磁気テープ特性の点ではるかに優れていた。

比較例８

酸化第二銅を配合させなかった以外は実施例１１と同様にしてフィルムを得た。この二軸配向ポリエステルフィルムは、表４に示すように、実施例１１と比較し、強度、熱寸法安定性、および走行耐久性、保存安定性、高速削れ性、電磁変換特性などの磁気テープ特性に劣っていた。

表 4

	高速削れ性	電磁変換特性	走行耐久性	保存安定性
実施例１１	○	○	○	○
比較例８	×	△	×	×

実施例１２

実施例１０と同様の方法で厚み１００μｍの二軸配向フィルムを得た。厚み調整は押出機の吐出量を調整して行った。得られたフィルムについて、前記記載の方法で回路材料用としての実用特性を評価したところ、表５に示すように、ＰＥＴ単独からなる比較例９のフィルムと比較してフィルム回路材料用として非常に優れた特性を有していた。

比較例９

酸化第二銅を配合させなかった以外は実施例１２と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムについて、実施例１２と同様の方法で回路材料用としての実用特性を評価したところ、表５に示すように実施例１２のフィルムよりも反りが大きく回路材料用として劣った特性を有していた。

表 5

	反り
実施例１２	◎
比較例９	×

実施例１３

実施例１０と同様の方法で厚み３．５μｍの二軸配向フィルムを得た。厚み調整は押出機の吐出量を調整して行った。得られたフィルムについて、コンデンサー用としての実用特性を評価したところ、表６に示すように、ＰＥＴ単独からなる比較例１０のフィルムと比較して、本実施例のフィルムはコンデンサー用として非常に優れた特性を有していた。

比較例１０

酸化第二銅を配合させなかった以外は実施例１３と同様にしてフィルムを得た。

得られたフィルムについて、コンデンサー用としての実用特性を評価したところ、表６に示すように、実施例１３のフィルムよりも耐熱性の点で劣ったものであった。

表 6

	絶縁破壊電圧	
	２０℃、６５％ＲＨ	１２５℃、６５％ＲＨ
実施例１３	○	○
比較例１０	×	×

実施例１４

実施例２で得られたＰＥＴ中に平均粒径０．３μｍの凝集シリカ粒子０．２５重量％を配合する以外は実施例２と同様に酸化第二銅配合ポリマーチップを得た。このポリマーチップを実施例２と同様にして得た未延伸フィルムの片面に、融着防止層として下記組成の塗剤を乾燥後の塗布厚みが０．５μｍになるようにグラビアコーターで塗工した。

（塗剤の組成）

アクリル酸エステル	：１４．０重量％
アミノ変性シリコーン	：　５．９重量％
イソシアネート	：　０．１重量％
水	：８０．０重量％

その後、実施例１０と同様に延伸して厚さ３．５μｍの二軸配向ポリエステルフィルムを得た。このフィルムに加工を施して、熱転写リボン用としての実用特性を評価したところ、表７に示すように、ＰＥＴ単独からなる比較例１１のフィルムと比較し、感熱転写リボンとして非常に優れた特性を有していた。

比較例１１

酸化第二銅を配合させなかった以外は実施例１４と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムについて、熱転写リボンとしての実用特性を評価したところ、表７に示すとおり、ＰＥＴ単独からなる本比較例のフィルムは、印字シワが入り易く、熱転写リボン用として使えないものであった。

表 7

	印字性
実施例１４	○
比較例１１	×

実施例１５

実施例１０のフィルムを用いて、ＩＣカードを作成した例を示す。

まず実施例１０と同様の方法で厚み５０μｍおよび１００μｍの二軸配向フィルムを得た。厚み調整は押出機の吐出量を調整して行った。

まず、ここで得た厚み５０μｍおよび１００μｍフィルムをカードサイズ（幅５４ｍｍ、長さ８６ｍｍ）に切った。次いで、厚さ５０μｍの二軸配向フィルムを使用し、前記の記載に従って、チップと印刷アンテナ回路を形成した印刷基板を作成した。

一方、もう一枚の厚さ５０μｍの二軸配向フィルム（幅５４ｍｍ、長さ８６ｍｍ）を使用し、上記印刷基板と重ね合わせた場合にチップが露出するように上記印刷基板のチップ形成部分から、幅方向および長さ方向に１００μｍずつ広くくり抜いたフィルムＡを作成した。

次いで、このフィルムＡの両面をコロナ放電処理した後、粘着剤を２５μｍ形成させ、前記印刷基板に対してチップが露出するように重ね合わせた。その後、両面をコロナ放電処理し、粘着剤を２５μｍ形成させた、厚み１００μｍのカード状フィルムＢを２枚作成し、フィルムＢをフィルムＡを貼り合わせた印刷基板の上下に重ね合わせ、その後、この多層積層体をロール温度が１２０℃のラミネーターでラミネートして、厚み約５２０μｍの厚みのＩＣカードを作成した。ここで得たカードは、カールがなく、平面性が良好であり、カードとしての外観に優れたものであった。また、カード内部のアンテナ基板にも全く変形がなく、チップの潰れやチップと回路の接続部分の断線もなかった。結果を表８に示す。

比較例１２

酸化第二銅を配合させなかった以外は実施例１５と同様にしてフィルムを得た。次いで実施例１５と同様にしてＩＣカードを作成した。得られたカードは、カー

ルが激しく、平面性が悪化しており、カードとしての外観に劣ったものであった。また、カード内部のアンテナ基板においても変形が見られ、チップと回路の接続部分の断線が見られた。結果を表８に示す。

表 8

	ＩＣカード用アンテナ基板
実施例１５	○
比較例１２	×

産業上の利用の可能性

本発明によれば、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性が共に優れた二軸配向熱可塑性樹脂フィルムとすることができる。従って、本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、磁気記録媒体用、回路材料用、コンデンサ用、熱転写リボン用、カード用などの各種工業材料用フィルムとして広く活用が可能である。

請求の範囲

1．　遷移金属酸化物粒子が配合された熱可塑性樹脂からなる二軸配向熱可塑性樹脂フィルムであって、該二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの融点が使用する熱可塑性樹脂の融点よりも高いことを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

2．　遷移金属酸化物粒子が配合された熱可塑性樹脂からなる二軸配向熱可塑性樹脂フィルムであって、該二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定による１ｓｔ　ｒｕｎの融解熱量のピーク温度（融点T_1）および２ｎｄ　ｒｕｎの融解熱量のピーク温度（融点T_2）の差が下記式（１）を満足することを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

$$2℃ \leqq T_1 - T_2 \leqq 30℃ \qquad (1)$$

3．　遷移金属酸化物粒子が配合された熱可塑性樹脂からなる二軸配向熱可塑性樹脂フィルムであって、該二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの融点が使用する熱可塑性樹脂の融点よりも高く、かつ該二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定による１ｓｔ　ｒｕｎの融解熱量のピーク温度（融点T_1）および２ｎｄ　ｒｕｎの融解熱量のピーク温度（融点T_2）の差が下記式（１）を満足することを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

$$2℃ \leqq T_1 - T_2 \leqq 30℃ \qquad (1)$$

4．　熱可塑性樹脂がポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトンの中から選ばれる少なくとも１種を主たる成分とする樹脂であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

5．　熱可塑性樹脂がポリエステルを主たる成分とする樹脂であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

6．　遷移金属酸化物粒子が配合されたポリエステルからなり、面配向係数が０．１２０以上、０．２８０未満であることを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

7．　遷移金属酸化物粒子の平均一次粒径が３～１２０ｎｍであることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

8．　遷移金属酸化物粒子の平均二次粒径が３～２５０ｎｍであることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

9．　エチレンナフタレートを主たる成分とするポリエステルに遷移金属酸化物粒子が配合されてなり、面配向係数が０．２１０以上、０．２８０未満であることを特徴とする請求項６～８のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

10．　エチレンテレフタレートを主たる成分とするポリエステルに遷移金属酸化物粒子が配合されてなり、面配向係数が０．１６５～０．２００であることを特徴とする請求項６～８のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

11．　遷移金属酸化物粒子の含有量が０．０１～５重量％である請求項１～１０のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

12．　遷移金属酸化物粒子を構成する主たる成分が酸化銅である請求項１～１１のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

13．　フィルム中のボイドの面積比率が０％以上、５％以下であることを特徴とする請求項１～１２のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

14．　フィルムの長手方向および幅方向のヤング率の合計が９ＧＰａ以上、３５ＧＰａ以下である請求項１～１３のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フ

ィルム。

１５．　フィルムの厚みが０．５μｍ以上、３００μｍ以下であることを特徴とする請求項１～１４のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

１６．　フィルム中に存在する３μｍ以上の粗大凝集物が３０個／１００ｃｍ^2以下である請求項１～１５のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

１７．　フィルムの２００℃における動的粘弾性測定における貯蔵弾性率が０．４ＧＰａ以上１．５ＧＰａ未満であることを特徴とする請求項１～１６のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

１８．　フィルムの１００℃における熱収縮率が０％以上１．０％未満であることを特徴とする請求項１～１７のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

１９．　フィルムの１５０℃における熱収縮率が０％以上１．５％未満であることを特徴とする請求項１～１８のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

２０．　前記請求項１～１９項記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを用いることを特徴とする磁気記録媒体。

２１．　前記請求項１～１９項記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを用いることを特徴とする回路材料。

２２．　前記請求項１～１９項記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを用いることを特徴とするコンデンサー。

２３．　前記請求項１～１９項記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを用いることを特徴とする熱転写リボン。

２４．　前記請求項１～１９項記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを用いることを特徴とするカード。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/00076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08J5/18, G11B5/73, H05K1/03, H01G4/18, B41M5/26, B42D15/10//C08L67:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C08J5/18, G11B5/73, H05K1/03, H01G4/18, B41M5/26, B42D15/10, C08L67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 94/13483 A1 (Hoechst AG.), 23 June, 1994 (23.06.94), Claims; page 6, lines 3 to 13; page 10, lines 6 to 26 & JP 8-504467 A Page 10, lines 13 to 20; page 14, line 14 to page 15, line 5 & EP 674587 A1	1-8,11, 13-19,20 9,10,12, 21-24
X A	WO 94/13482 A1 (Hoechst AG.), 23 June, 1994 (23.06.94), Claims; page 10, lines 1 to 19 & JP 8-504691 A Page 12, line 19 to page 13, line 8 & EP 674586 A1	1-8,11, 13-19,22,23 9,10,12,20, 21,24

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 14 April, 2003 (14.04.03)	Date of mailing of the international search report 30 April, 2003 (30.04.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/00076

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A .	JP 7-25187 A (Teijin Ltd.), 27 January, 1995 (27.01.95), Claims; page 2, Par. Nos. [0009] to [0010]; pages 2 to 3, Par. Nos. [0012] to [0013]; page 3, Par. No. [0017]; page 4, example 2 (Family: none)	1-10,13-19, 21,24 11,12,20,22, 23
A	JP 2000-143820 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims; pages 3 to 4, Par. Nos. [0018] to [0019]; page 4, Par. No. [0022] (Family: none)	1-24

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP03／00076

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁷　C08J5／18　G11B5／73　H05K1／03　H01G4／18　B41M　5／26
B42D15／10　//　C08L67：02

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁷　C08J5／18　G11B5／73　H05K1／03　H01G4／18　B41M　5／26
B42D15／10　C08L67／02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926－1996年
日本国公開実用新案公報	1971－2003年
日本国実用新案登録公報	1996－2003年
日本国登録実用新案公報	1994－2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X A	WO 94／13483 A1（HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT）1994.06.23，特許請求の範囲，第6頁第3－13行，第10頁第6－26行&JP 8－504467 A，第10頁第13－20行，第14頁第14行－第15頁第5行&EP 674587 A1	1－8，11，13－19，20 9，10，12，21－24
X A	WO 94／13482 A1（HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT）1994.06.23，特許請求の範囲，第10頁第1－19行&JP 8－504691 A，第12頁第19行－第13頁第8行&EP 674586 A1	1－8，11，13－19，22，23 9，10，12，20，21，24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14.04.03	国際調査報告の発送日 30.04.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 天野　宏樹　印　4J　9272 電話番号　03－3581－1101　内線　3456

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／００００７６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ Ａ	ＪＰ　７－２５１８７　Ａ（帝人株式会社）１９９５．０１．２７，特許請求の範囲，第２頁【０００９】－【００１０】，第２－３頁【００１２】－【００１３】，第３頁【００１７】，第４頁実施例２（ファミリーなし）	1-10, 13-19, 21, 24 11, 12, 20, 22, 23
Ａ	ＪＰ　２０００－１４３８２０　Ａ（旭化成工業株式会社）２０００．０５．２６，特許請求の範囲，第３－４頁【００１８】－【００１９】，第４頁【００２２】（ファミリーなし）	1-24